



⑲ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 42 541 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 07 C 211/62**  
C 07 F 5/04  
C 01 C 1/28  
G 03 G 9/097

⑳ Aktenzeichen: P 41 42 541.3  
㉔ Anmeldetag: 21. 12. 91  
㉕ Offenlegungstag: 24. 6. 93

DE 41 42 541 A 1

㉗ Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉘ Erfinder:  
Baur, Rüdiger, Dr., 6239 Eppstein, DE; Macholdt,  
Hans-Tobias, Dr., 6100 Darmstadt, DE

⑤④ Diallylammonium-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

⑤⑦ Ionogene monomere Diallylammonium-Verbindungen mit einer gezielten Kombination von Diallylammonium-Kationen mit ausgewählten Anionen besitzen besonders hohe und konstante Ladungssteuereigenschaften, sehr gute Thermostabilitäten und Dispergierbarkeiten.  
Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind hervorragend geeignet für den Einsatz als farblose Ladungssteuermittel in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren sowie für den Einsatz als ladungsverbesserndes Mittel in Pulvern und Lacken zur Oberflächenbeschichtung, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken.

DE 41 42 541 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Ladungssteuermittel in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren sowie in Pulvern und Pulverlacken zur Oberflächenbeschichtung.

Die elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dies erfolgt beispielsweise durch Aufladung eines Photoleiters durch eine Coronaentladung und anschließende bildmäßige Belichtung der elektrostatisch aufgeladenen Oberfläche des Photoleiters, wobei durch die Belichtung der Ladungsabfluß zur geerdeten Unterlage an den belichteten Stellen bewirkt wird.

Anschließend wird das so erzeugte "latente Ladungsbild" durch Aufbringen eines Toners entwickelt. Im nächsten Schritt wird der Toner vom Photoleiter auf beispielsweise Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und beispielsweise mittels Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmiteleinwirkung fixiert. Der benutzte Photoleiter wird anschließend gereinigt und steht für einen neuen Aufzeichnungsvorgang zur Verfügung.

In zahlreichen Patentschriften wird die Optimierung von Tonern beschrieben, wobei u. a. der Einfluß des Tonerbindemittels (Variation von Harz/Harzkomponenten oder Wachs/Wachskomponenten), der Einfluß von Carriern (bei Zweikomponentenentwicklern) und Magnetpigmenten (bei Einkomponentenentwicklern) untersucht werden.

Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung  $q/m$  (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist vor allem das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe und die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierungszeitraum hinweg ein entscheidendes Qualitätskriterium. In der Praxis ist dies insofern von zentraler Bedeutung, als daß der Toner im Entwicklergemisch, bevor er auf den Photoleiter übertragen wird, einer erheblichen Aktivierungszeit ausgesetzt sein kann, da er teilweise über einen Zeitraum der Herstellung von bis zu mehreren tausend Kopien im Entwicklergemisch verbleibt. Darüber hinaus ist die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, ein weiteres wichtiges Eignungskriterium.

Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Kopierern und Laserdruckern in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer Aufladung zu erhalten, werden häufig sogenannte Ladungssteuermittel (auch Ladungskontrollmittel genannt) zugesetzt. Dabei ist neben dem Vorzeichen der Ladungssteuerung das Ausmaß des Steuereffektes von Bedeutung, da eine höhere Wirksamkeit eine geringere Einsatzmenge erlaubt. Da Tonerbindemittel in der Regel eine starke Abhängigkeit der Aufladung von der Aktivierungszeit aufweisen, ist es Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und Höhe der Toneraufladung einzustellen und zum anderen der Aufladungsdrift des Tonerbindemittels entgegenzuwirken und für Konstanz der Toneraufladung zu sorgen.

Ladungssteuermittel, die nicht verhindern können, daß der Toner bzw. Entwickler bei längerer Gebrauchsdauer eine hohe Ladungsdrift zeigt (Alterung), die sogar bewirken kann, daß der Toner bzw. Entwickler eine Ladungsumkehr erfährt, sind daher für die Praxis ungeeignet.

Vollfarbkopierer und Laserdrucker arbeiten nach dem Prinzip der Trichromie, welches eine exakte Farbtonabstimmung der drei Grundfarben (Gelb, Cyan und Magenta) erforderlich macht. Geringste Farbtonverschiebungen auch nur einer der drei Grundfarben verlangt zwingend eine Farbtonverschiebung der beiden anderen Farben, um auch dann originalgetreue Vollfarbkopien bzw. -drucke produzieren zu können.

Wegen dieser in Farbtonern erforderlichen präzisen Abstimmung der Coloristik der einzelnen Farbmittel aufeinander sind Ladungssteuermittel absolut ohne Eigenfarbe ganz besonders wichtig.

Bei Farbtonern müssen die drei Toner Gelb, Cyan und Magenta neben den genau definierten farblichen Anforderungen auch hinsichtlich ihrer triboelektrischen Eigenschaften exakt aufeinander abgestimmt sein. Diese triboelektrische Abstimmung ist erforderlich, weil beim Vollfarbdruck bzw. bei der Vollfarbkopie aufeinanderfolgend die drei Farbtöne (bzw. vier Farbtöne, wenn Schwarz mit einbezogen wird) im selben Gerät übertragen werden müssen.

Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise nachhaltig beeinflussen können (H.-T. Macholdt, A. Sieber, Dyes & Pigments 9 (1988), 119—127; US-PS 40 57 426). Wegen der unterschiedlichen triboelektrischen Effekte von Farbmitteln und des daraus resultierenden teilweise sehr ausgeprägten Einflusses auf die Toneraufladbarkeit ist es nicht möglich, die Farbmittel in eine einmal erstellte Tonerbasisrezeptur einfach hinzuzufügen. Vielmehr kann es notwendig werden, für jedes Farbmittel eine eigene Rezeptur zu erstellen, für welche z. B. Art und Menge des benötigten Ladungssteuermittels speziell zugeschnitten werden. Dieses Vorgehen ist entsprechend aufwendig und kommt bei Farbtonern für Prozeßfarbe (Trichromie) noch zusätzlich zu den bereits beschriebenen Schwierigkeiten hinzu.

Daher sind hochwirksame farblose Ladungssteuermittel erforderlich, die imstande sind, das unterschiedliche triboelektrische Verhalten verschiedener Farbmittel zu kompensieren und dem Toner die gewünschte Aufladung zu verleihen. Auf diese Art und Weise können triboelektrisch sehr unterschiedliche Farbmittel anhand einer einmal erstellten Tonerbasisrezeptur mit ein und demselben Ladungssteuermittel in den verschiedenen erforderlichen Tonern (Gelb, Cyan, Magenta und gegebenenfalls Schwarz) eingesetzt werden.

Darüber hinaus ist für die Praxis wichtig, daß die Ladungssteuermittel eine hohe Thermostabilität und eine gute Dispergierbarkeit besitzen. Typische Einarbeitungstemperaturen für Ladungssteuermittel in die Tonerharze liegen bei Verwendung von z. B. Knetern oder Extrudern zwischen 100°C und 200°C. Dementsprechend ist eine Thermostabilität von 200°C, besser noch 250°C, von großem Vorteil. Wichtig ist auch, daß die Thermostabilität über einen längeren Zeitraum (ca. 30 Minuten) und in verschiedenen Bindemittelsystemen gewährleistet ist. Dies ist bedeutsam, da immer wieder auftretende Matrixeffekte zum frühzeitigen Zersetzen des Ladungssteuermittels im Tonerharz führen, wodurch eine dunkelgelbe oder dunkelbraune Färbung des Tonerharzes erfolgt

und der Ladungssteuereffekt ganz oder teilweise verloren geht. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze wie z. B. Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol- und Epoxidharze, einzeln oder in Kombination, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Farbmittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

Für eine gute Dispergierbarkeit ist es von großem Vorteil, wenn das Ladungssteuermittel möglichst keine wachsartigen Eigenschaften, keine Klebrigkeit und einen Schmelz- oder Erweichungspunkt von  $> 150^{\circ}\text{C}$ , besser  $> 200^{\circ}\text{C}$ , aufweist. Eine Klebrigkeit führt häufig zu Problemen beim Zudosieren in die Tonerformulierung, und niedrige Schmelz- bzw. Erweichungspunkte können dazu führen, daß beim Eindispersieren keine homogene Verteilung erreicht wird, da sich das Material z. B. tröpfchenförmig im Trägermaterial zusammenschließt.

Außer in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern können Ladungssteuermittel auch zur Verbesserung der elektrostatischen Aufladung von Pulvern und Lacken, insbesondere in triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, wie sie zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen, eingesetzt werden. Die Pulverlacktechnologie kommt u. a. beim Lackieren von Kleingegenständen, wie Gartenmöbeln, Campingartikeln, Haushaltsgeräten, Fahrzeugteilen, Kühlschränken und Regalen, sowie beim Lackieren von kompliziert geformten Werkstücken zur Anwendung. Der Pulverlack bzw. das Pulver erhält seine elektrostatische Aufladung im allgemeinen nach einem der beiden folgenden Verfahren:

- a) Beim Corona-Verfahren wird der Pulverlack bzw. das Pulver an einer geladenen Corona vorbeigeführt und hierbei aufgeladen,
- b) beim triboelektrischen bzw. elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht.

Der Pulverlack bzw. das Pulver erhält im Sprühgerät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder Sprührohr (beispielsweise aus Polytetrafluorethylen), entgegengesetzt ist.

Auch eine Kombination von beiden Verfahren ist möglich.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit den entsprechenden Härten eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Typische Härterkomponenten für Epoxidharze sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge. Für hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Säureanhydride, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenolharze, Melaminharze. Für carboxylgruppenhaltige Polyesterharze sind typische Härterkomponenten beispielsweise Triglycidylisocyanurate oder Epoxidharze. In Acrylharzen kommen als typische Härterkomponenten beispielsweise Oxazoline, Isocyanate, Triglycidylisocyanurate oder Dicarbonsäuren zur Anwendung.

Der Nachteil einer ungenügenden Aufladung ist vor allem bei triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulvern und Pulverlacken, die auf Basis von Polyesterharzen, insbesondere carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzen, oder auf Basis von sogenannten Mischpulvern, auch Hybridpulver genannt, hergestellt worden sind, zu beobachten. Unter Mischpulvern versteht man Pulverlacke, deren Harzbasis aus einer Kombination von Epoxidharz und carboxylgruppenhaltigem Polyesterharz besteht. Die Mischpulver bilden die Basis für die in der Praxis am häufigsten vertretenen Pulverlacke. Ungenügende Aufladung der oben genannten Pulver und Pulverlacke führt dazu, daß Abscheidequote und Umgriff am zu beschichtenden Werkstück ungenügend sind. (Der Ausdruck "Umgriff" ist ein Maß dafür, inwieweit sich ein Pulver oder Pulverlack am zu beschichtenden Werkstück auch an Rückseiten, Hohlräumen, Spalten und vor allem an Innenkanten und -ecken abscheidet.)

Farblose Ladungssteuermittel werden in zahlreichen Patentschriften beansprucht. Allerdings weisen die bisher bekannten farblosen Ladungssteuermittel eine Reihe von Nachteilen auf, die den Einsatz in der Praxis stark einschränken bzw. zum Teil unmöglich machen. So weisen die in US-PS 46 56 112 beschriebenen Chrom-, Eisen-, Kobalt- und Zinkkomplexe neben der Schwermetallproblematik auch den Nachteil auf, daß sie teilweise nicht wirklich farblos sind, und somit in Farbtonern bzw. in weißen oder bunten Pulverlacken nur eingeschränkt Anwendung finden können. Die bekannten, an sich geeigneten, quaternären Ammoniumverbindungen sind häufig schwierig zu dispersieren, was zu einer ungleichmäßigen Aufladung des Toners führt. Zudem tritt oft das Problem auf, daß die von diesen Verbindungen erzeugte Tonerladung nicht über einen längeren Aktivierungszeitraum (bis zu 24 Stunden Aktivierdauer) hinweg stabil ist, insbesondere bei hoher Temperatur und Luftfeuchtigkeit, was dann im Verlaufe eines Kopier- oder Druckprozesses zur Anreicherung falsch bzw. nicht genügend aufgeladener Tonerteilchen führt und damit den Prozeß zum Erliegen bringt.

Ferner ist bekannt, daß Ladungssteuermittel auf Ammonium- und Immoniumbasis empfindlich gegen Licht oder mechanische Einwirkungen (US-PS 46 83 188) und thermisch labil sein können, und daß sie Zersetzungsprodukte bilden, die sich nachteilig auf die triboelektrische Aufladung des Toners auswirken können (US-PS 46 84 596) und/oder eine starke, oft dunkelbraune, Eigenfarbe aufweisen. Darüber hinaus zeigen sie oft wachsartiges Verhalten, zum Teil Wasserlöslichkeit und/oder geringe Wirksamkeit als Ladungssteuermittel.

An sich geeignete Ladungssteuermittel auf Basis hochgradig fluorierter Ammonium- und Immoniumverbindungen (DE-OS 38 37 345) haben den Nachteil einer aufwendigen Synthese, wodurch hohe Herstellungskosten für die entsprechenden Substanzen anfallen, und sich nicht ausreichend thermostabil. Phosphoniumsalze sind als ladungssteuermittel weniger wirksam als Ammoniumsalze (US-PS 44 96 643) und können toxikologisch problematisch sein.

Ladungssteuermittel auf Basis polymerer Ammoniumverbindungen führen zum Teil zu Amingeruch des

Toners oder Entwicklern, und die Ladungskontrolleigenschaften dieser Substanzen können sich durch relativ leichte Oxidation und Feuchtigkeitsaufnahme ändern. Des weiteren sind die Oxidationsprodukte gefärbt und daher störend vor allem in Farbtonern.

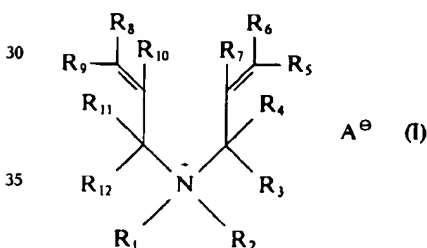
Die oben genannten Ladungssteuermittel für elektrophotografische Toner und Entwickler sind z. B. aufgrund ihrer Farbigkeit für den Einsatz in den überwiegend weißen oder klaren triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulvern und Pulverlacken nicht geeignet. Des weiteren schränkt mangelnde Thermostabilität den Einsatz derartiger Ladungssteuermittel stark ein, da Pulverlacke beispielsweise bei über 200°C 15 Minuten lang eingebrannt werden. Die in DE-OS 38 37 345 beanspruchten Ladungssteuermittel für Pulver und Pulverlacke sind aufgrund von Wachsartigkeit und Wasserlöslichkeit bzw. Hygroskopie schlecht zu handhaben und nur eingeschränkt anwendbar.

Die in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 40 29 652.0 beanspruchten Amine als Ladungssteuermittel für Pulver- und Pulverlacke zeigen hinsichtlich der Abscheidequote, die für das Aufbringen des Pulverlackes die entscheidende Größe ist, nur begrenzte Eignung. Weiterhin zeigen sich Schwächen beim Umgriff und in der Dispergierbarkeit.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, verbesserte besonders wirksame farblose Ladungssteuermittel zu finden, wobei neben der Ladungshöhe das schnelle Erreichen und die Konstanz dieser Ladung gewährleistet sein muß, und der Ladungssteuereffekt nicht empfindlich gegenüber Temperatur- und Luftfeuchtigkeits-Veränderungen sein darf. Darüber hinaus sollen diese Verbindungen in hohem Maße thermostabil sein, vor allem auch über einen längeren Zeitraum hinweg im jeweiligen Trägermaterial (Harz), sowie möglichst wasserunlöslich, gut dispergierbar und verträglich mit den Toner- bzw. Pulverlackinhaltsstoffen sein. Des weiteren soll die Synthese der Verbindungen wenig aufwendig und ihre Herstellung kostengünstig sein.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß monomere Diallylammonium-Verbindungen durch gezielte Kombination der Diallylammonium-Kationen mit ausgewählten Anionen besonders hohe und konstante Ladungssteuereigenschaften, sehr gute Thermostabilitäten und Dispergierbarkeit besitzen.

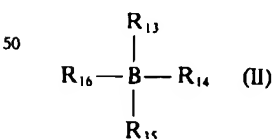
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ionogene monomere Diallylammonium-Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



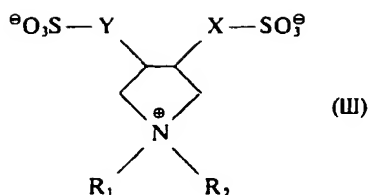
sowie Gemische oder Mischkristalle davon, wobei die Reste

R<sub>1</sub> bis R<sub>12</sub> unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, Halogenatom, einen Hydroxyl-Rest, einen primären, sekundären oder tertiären Amino-Rest, einen Carbonsäure- oder Carbonsäureester-Rest, einen Acrylrest, einen Sulfonsäure- oder Sulfonsäureester-Rest, einen Cyano- oder Nitro-Rest oder jeweils einen Rest auf Basis eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeuten, und

A<sup>⊖</sup> jeweils das stöchiometrische Äquivalent eines anorganischen Anions, eines Anions einer Heteropolysäure oder eines Borats der allgemeinen Formel (II)



wobei die Reste R<sub>13</sub> bis R<sub>16</sub> am Borat-Anion unabhängig voneinander aliphatische, cycloaliphatische Reste, Aryl- oder Heteroaryl- oder Aralkylreste, wobei diese Reste durch Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-, Alkoxy(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-, Arylreste oder Halogenatome substituiert sein können, oder Fluoratom bedeuten, oder eines organischen Anions, vorzugsweise auf Basis eines Phenolats, olefinischen, aliphatischen oder aromatischen Carboxylats, Thiolats, Sulfonats oder Sulfats, in denen die Alkyl-, Alkenyl- oder Arylreste auch perfluoriert sein können, oder auf Basis eines Disulfo-  
pyrrolidinium-betains der allgemeinen Formel (III)



wobei  $R_1'$  und  $R_2'$  die für  $R_1$  und  $R_2$  genannten Bedeutungen haben sowie  $X$  und  $Y$  jeweils ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter Alkyl( $C_1-C_{18}$ )-Rest oder Alkoxy( $C_1-C_{18}$ )-Rest ist, oder  $A^\ominus$  eine Kombination dieser Anionen bedeutet; sowie Gemische dieser Verbindungen und Mischkristalle mit gemischten Anionen und/oder Kationen.

Als anorganische Anionen  $A^\ominus$  werden erfindungsgemäß beispielsweise  $F^-$ ,  $J^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $S_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CN^-$ , Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Zinktetraacyanat, Zinktetra-thiocyanat, Perchlorat,  $PF_6^-$ , Molybdate, wie  $MoO_4^{2-}$ , Thiomolybdate, wie  $MoS_4^{2-}$ , oder Wolframate, wie  $WO_4^{2-}$ , eingesetzt. Es kommt aber eine Kombination dieser Anionen in Frage, insbesondere auch in Kombination mit  $Cl^-$ ,  $Br^-$  oder  $SO_4^{2-}$ .

Als Anion einer Heteropolysäure werden erfindungsgemäß beispielsweise Molybdatophosphate, wie  $P(Mo_3O_{10})_4^{3-}$ , Wolframatophosphate, wie  $P(W_3O_{10})_4^{3-}$ , oder Silicomolybdate eingesetzt.

Als Borate werden erfindungsgemäß vorzugsweise Tetrafluoroborat, Tetrachloroborat, Tetraphenylborat, Tetra(fluorphenyl)borat, Tetra(chlorphenyl)borat, Tetratolyborat, Tetranaphthylborat, Tetra(methoxyphenyl)borat, Tetrabiphenylborat, Tetrabenzylborat oder Tetrapyridylborat eingesetzt.

Als organische Anionen  $A^\ominus$  werden erfindungsgemäß beispielsweise Ethylsulfat, Thiolat, Phenolat, Nitrophenolat, gesättigtes oder ungesättigtes aliphatisches, oder cycloaliphatisches oder aromatisches Carboxylat oder Sulfonat, vorzugsweise Acetat, Lactat, Benzoat, das Mono- oder Dianion der Dithiodibenzoesäure, Salicylat, 2-Hydroxy-3-naphthoat, 2-Hydroxy-6-naphthoat, Ethylsulfonat, Phenylsulfonat oder Tosylat, ferner perfluoriertes gesättigtes oder ungesättigtes aliphatisches oder cycloaliphatisches oder aromatisches Carboxylat oder Sulfonat, vorzugsweise Perfluoracetat, Perfluor( $C_1-C_{30}$ )alkylbenzoat, Perfluorethylsulfonat oder Perfluor( $C_1-C_{30}$ )alkylbenzolsulfonat, sowie gesättigtes oder ungesättigtes aliphatisches oder cycloaliphatisches oder aromatisches Di- und Tricarboxylat, vorzugsweise Citrat, Oxalat oder Succinat, bzw. Di- und Trisulfonat, chlorierte und fluorierte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Carboxylate, wie Trifluoracetat, Disulfo-pyrrolidinium-betaine der allgemeinen Formel (III), wobei  $R_1'$  und  $R_2'$  gleich  $R_1$  und  $R_2$  ist sowie  $X$  und  $Y$  geradkettige oder verzweigte aliphatische, gesättigte oder ungesättigte Alkyl( $C_1-C_{18}$ )- oder Alkoxy( $C_1-C_{18}$ )-Reste, bevorzugt Alkyl( $C_1-C_5$ )- oder Alkoxy( $C_1-C_5$ )-Reste, Polyoxalkylen-Reste, bevorzugt Polyoxethylen- und Polyoxpropylen-Reste, der allgemeinen Formel (Alkyl( $C_2-C_5$ )-O) $_n$ -R bedeuten, worin R ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl( $C_1-C_4$ )-Rest bedeuten und  $n$  eine Zahl von 1 bis 10 ist, eingesetzt.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (I), in denen  $A^\ominus$  ein Anion aus der Gruppe  $F^-$ ,  $J^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $B(Aryl)_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $P(Mo_3O_{10})_4^{3-}$  oder eines Disulfo-pyrrolidinium-betains der Formel (III) ist;

$R_1$  und  $R_2$  bzw.  $R_1'$  und  $R_2'$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl( $C_1-C_{18}$ )- oder Alkoxy( $C_1-C_{18}$ )-Reste, Polyoxalkylen-Reste, bevorzugt Polyoxethylen- und/oder Polyoxpropylen-Reste, der allgemeinen Formel (Alkyl( $C_1-C_5$ )-O) $_n$ -R, worin R ein Wasserstoffatom, einen Alkyl( $C_1-C_4$ )-Rest oder einen Acyl-Rest, vorzugsweise den Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Rest, und  $n$  eine Zahl von 1 bis 10 ist; Aryl- oder Heteroarylreste, vorzugsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste; Aralkyl-Reste, vorzugsweise Toly-Reste; Aralkoxy-Reste, vorzugsweise Methoxyphenyl-Reste; Alkaryl-Reste, vorzugsweise Benzyl-Reste; oder Cycloalkyl-Reste, vorzugsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bedeuten, oder

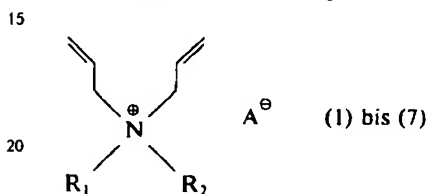
die vorstehend genannten Reste mindestens ein Heteroatom, vorzugsweise Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, oder eine Kombination davon enthalten sowie durch einen oder mehrere Carboxamid-Reste, Sulfonamid-Reste, Urethan-Reste, Keto-Reste, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, Nitro-Reste, Ether-Reste, insbesondere Alkyl( $C_2-C_4$ )-O-Alkyl( $C_1-C_4$ ), Alkyl( $C_1-C_4$ )-Reste, Alkoxy( $C_1-C_4$ )-Reste, Aroxy-Reste, insbesondere Phenoxy-Reste, Halogenalkyl( $C_1-C_{30}$ )-Reste, Halogenalkoxy( $C_1-C_{30}$ )-Reste, Ester-Reste, insbesondere -C(O)O-Alkyl( $C_1-C_4$ ), ein oder mehrere Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano- oder Mercapto-Gruppen oder eine Kombination davon substituiert sein können, oder  $R_1$  und  $R_2$  bzw.  $R_1'$  und  $R_2'$  zusammen ein gesättigtes oder ungesättigtes, aromatisches oder nichtaromatisches 5- bis 7gliedriges Ringsystem bilden, vorzugsweise das Pyridinium-Ringsystem, das weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Kombination davon, im Ring enthalten kann, insbesondere das Morpholinium-Ringsystem, und das substituiert und/oder durch Ankondensation von oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein kann, insbesondere das Chinolinium-Ringsystem;

$R_3$  bis  $R_{12}$  unabhängig voneinander die vorstehend für  $R_1$  und  $R_2$  bzw.  $R_1'$  und  $R_2'$  genannten Bedeutungen haben oder Halogenatome oder Aroxy-Reste, vorzugsweise Phenoxy-Reste, sind; sowie Gemische dieser Verbindungen und Mischkristalle mit gemischten Anionen und/oder Kationen.

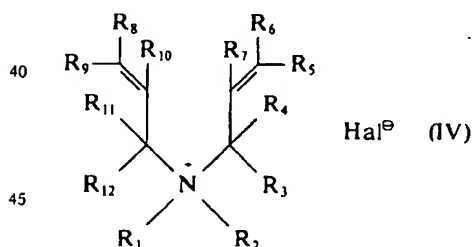
Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (I), in denen  $A^\ominus$  ein Anion aus der Gruppe  $BF_4^-$  oder  $B(Aryl)_4^-$  ist, worin Aryl Phenyl, Naphthyl, Fluorphenyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl, Biphenyl, Pyridyl oder Toly oder eine Kombination davon bedeutet;

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte

tigte Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>)- oder Alkoxy(C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>)-Reste, Aryl- oder Heteroaryl-Reste, insbesondere Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste, Aralkyl-Reste, insbesondere Toly-Reste, Aralkoxy-Reste, insbesondere Methoxyphenyl-Reste, Alkaryl-Reste, insbesondere Benzyl-Reste, oder Cycloalkyl-Reste, insbesondere Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bedeuten, wobei die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> durch ein oder mehrere Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure- oder Carboxamid-Reste, insbesondere —NH—C(O)—Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>), Sulfonamid-Reste, insbesondere —NH—SO<sub>2</sub>—Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>), Keto-Reste, insbesondere —C(O)—Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>), primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, insbesondere —NH<sub>2</sub>, —NH[Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)], —N[Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>, Nitro-Reste, Ether-Reste, insbesondere Alkyl(C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>)—O—Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>), Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Reste, Alkoxy(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Reste, Aroxy-Reste, insbesondere Phenoxy-Reste, Halogenalkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Reste, Halogenalkoxy(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Reste oder Ester-Reste, insbesondere —C(O)O—Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>), substituiert sein können;  
 R<sub>3</sub> bis R<sub>12</sub> unabhängig voneinander die vorstehend für R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> genannten Bedeutungen haben oder Halogenatome sind  
 sowie Gemische dieser Verbindungen und Mischkristalle mit gemischten Anionen und/oder Kationen.  
 Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Typen (1) bis (7)



wobei  
 in der Verbindung (1) A<sup>⊖</sup> die Bedeutungen BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup> oder B(Phenyl)<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, R<sub>1</sub> die Bedeutungen H oder CH<sub>3</sub> und R<sub>2</sub> die Bedeutungen CH<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> oder H haben;  
 in der Verbindung (2) A<sup>⊖</sup> ein Alkyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidinium-betain der Formel (III) bedeutet, wobei X und Y jeweils Alkyl(C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>) bedeuten und R<sub>1</sub>' und R<sub>2</sub>' jeweils H oder CH<sub>3</sub> sind sowie beliebige Mischungen oder Mischkristalle der Verbindungstypen (1) und (2);  
 in der Verbindung (3) A<sup>⊖</sup> die Bedeutung BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup> hat;  
 in der Verbindung (4) A<sup>⊖</sup> die Bedeutung B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>⊖</sup> hat,  
 in der Verbindung (5) A<sup>⊖</sup> die Bedeutung PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> hat,  
 in der Verbindung (6) A<sup>⊖</sup> die Bedeutung 1,1-Dialkyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidinium-betain hat sowie  
 in der Verbindung (7) A<sup>⊖</sup> die Bedeutung P(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub><sup>3⊖</sup> hat.  
 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) durch Anionenaustausch. Die Herstellung erfolgt, indem man ein Diallylammoniumhalogenid der Formel (IV),



wobei Hal Flour, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Brom, besonders bevorzugt Chlor, bedeutet, gelöst in Wasser oder in einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser vollständig oder teilweise mischbaren organischen Lösungsmittel, mit einer oder mehreren dem Anion A<sup>⊖</sup> zugrundeliegenden Verbindung(en), vorzugsweise mit dem Natriumsalz, bei einer Temperatur zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise 10°C und 70°C, und einem pH-Wert zwischen 3 und 10, vorzugsweise 5 und 8, versetzt und anschließend gegebenenfalls die erfindungsgemäße Verbindung der Formel (I) durch Aussalzen mit halogenhaltigen Salzen, beispielsweise Kaliumchlorid, ausfällt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind in der Regel in Wasser oder im genannten Wasser/Lösemittelgemisch so schwer löslich, daß sie aus der Lösung auch ohne zusätzliches Aussalzen ausfallen.  
 Die Herstellung der Ausgangsverbindungen, der Diallylammoniumchloride, ist bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben [z. B. Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. E 20/2, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1987, 1023—1028; S. Harada und K. Arai, Makromol. Chem. 107, (1967) 64; Y. Negi, S. Harada und O. Ishizuka, J. Polym. Sci. 5, (1967) 64; DE-A-35 28 985]. Die Verbindungen werden beispielsweise durch Umsetzung von Allylhalogeniden mit N,N-Dialkylallylaminen und Quaternisierung des Diallylamins hergestellt.

Das entsprechende Na-Sulfo-Betain (III) läßt sich nach der DD-A1-2 24 844 gewinnen.  
 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Anionenaustausch in einem Gemisch aus Wasser und Isopropanol, Isobutanol oder Methylisobutylketon durchgeführt.  
 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Diallylammoniumchlorid mit Natriumtetraphenylborat, Natriumtetra-o-fluorphenylborat, Natriumtetra-m-fluorphenylborat, Natriumtetra-p-fluorphenylborat, Natriumtetra-o-chlorphenylborat, Natriumtetra-m-chlorphenylborat, Natriumtetra-p-chlorphenylborat, Natriumtetra-o-tolylborat, Natriumtetra-m-tolylborat, Natriumtetra-p-tolylborat, Natriumtetra-1-naphthylborat,

Natriumtetra-2-naphthylborat, Natriumtetra-o-methoxyphenylborat, Natriumtetra-m-methoxyphenylborat, Natriumtetra-p-methoxyphenylborat, Natriumtetra-o-biphenylborat, Natriumtetra-m-biphenylborat, Natriumtetra-p-biphenylborat, Natriumtetra-benzylborat, Natriumtetra-o-pyridylborat, Natriumtetra-m-pyridylborat, Natrium-p-pyridylborat oder Natriumtetrafluoroborat umgesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind farblos und besitzen durch gezielte Kombination von bestimmten monomeren Diallylammonium-Kationen mit ausgewählten Anionen besonders hohe und konstante Ladungssteuereigenschaften, sehr gute Thermostabilitäten und Dispergierbarkeiten.

Ein großer technischer Vorteil dieser gut dispergierbaren Verbindungen liegt darin, daß Substanzen derselben Verbindungsklasse je nach Carrier-Harz-Kombination entweder als positives oder negatives Ladungssteuermittel eingesetzt werden können. Es können somit sowohl Positiv- als auch Negativtoner anhand einer festen Tonerbasisrezeptur (bestehend aus Tonerbindemittel, Farbmittel, Fließhilfsmittel und gegebenenfalls weiteren Komponenten), durch Wahl des gewünschten Carriers und/oder Harzes bzw. durch geeignete Kationen/Anionen-Kombination der erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt werden. Im Vergleich zu den polymeren Verbindungen aus der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 40 29 652.0 zeigen die erfindungsgemäßen monomeren Diallylammonium-Verbindungen eine hohe Kristallinität und sind daher verfahrenstechnisch leichter zu isolieren und darüber hinaus deutlich schneller zu trocknen.

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen sind von ganz besonderem Vorteil die wenig aufwendige Synthese, die im Vergleich zu P 40 29 652.0 den Schritt der Polymerisation einspart, die kostengünstige Herstellung, die hohe Wirksamkeit, die ausgezeichnete Thermostabilität und insbesondere das Bewirken einer deutlich verbesserten Abscheidequote sowie Umgriffs, so daß insgesamt eine effizientere und ökonomischere Ausnutzung versprühter Pulverlacke resultiert.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie der Verbindungen der Formel (I), worin das Anion  $A^{\ominus}$  zusätzlich zu den aufgeführten Bedeutungen auch Chlorid, Bromid oder Sulfat bedeuten kann, einzeln oder in Kombination, als Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, die zum Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, magnetisch oder optisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als ladungsverbesserndes Mittel in Pulvern und Lacken zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk, insbesondere in triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühten Pulverlack. Außerdem können diese Verbindungen auch als ladungsverbesserndes Mittel in Form von Beschichtungen von Carriern bzw. Bestandteil von Beschichtungen von Carriern, die in Entwicklern zum elektrophotographischen Kopieren oder Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing zur Anwendung kommen, eingesetzt werden.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen ist, daß sie farblos sind und einen hohen Ladungssteuereffekt aufweisen und daß dieser über einen längeren Aktivierungszeitraum hinweg (bis zu 24 Stunden) konstant ist.

So zeigt z. B. ein Test-Toner mit 1 Gewichtsprozent der Verbindung des Typs (4) nach 10 Minuten eine Aufladung von  $-19 \mu\text{C/g}$ , nach 30 Minuten von  $-18 \mu\text{C/g}$ , nach 2 Stunden von  $-15 \mu\text{C/g}$  und nach 24 Stunden von  $-15 \mu\text{C/g}$  (Anwendungsbeispiel 1).

Ein Test-Pulverlack mit 1 Gewichtsprozent der Verbindung (4) zeigt nach 10 Minuten eine Aufladung von  $+3 \mu\text{C/g}$ ,  $+4 \mu\text{C/g}$  nach 30 Minuten,  $+7 \mu\text{C/g}$  nach 2 Stunden und  $+6 \mu\text{C/g}$  nach 24 Stunden (Anwendungsbeispiel 5).

Der hohe Ladungssteuereffekt wird um so deutlicher, wenn zum Vergleich das Aufladungsverhalten des reinen Tonerbindemittels, z. B.  $\text{Dialec S-309}$ , betrachtet wird (Vergleichsbeispiel 1):  $-4 \mu\text{C/g}$  nach 10 Minuten,  $-12 \mu\text{C/g}$  nach 30 Minuten,  $-27 \mu\text{C/g}$  nach 2 Stunden,  $-48 \mu\text{C/g}$  nach 24 Stunden; bzw. eines reinen Pulverlackbindemittels, z. B.  $\text{Crylcoat, 430}$ , (Vergleichsbeispiel 2):  $-20 \mu\text{C/g}$  nach 10 Minuten,  $-15 \mu\text{C/g}$  nach 30 Minuten,  $-8 \mu\text{C/g}$  nach 2 Stunden,  $-4 \mu\text{C/g}$  nach 24 Stunden.

Für die Praxis von großer Bedeutung ist, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen chemisch inert und gut verträglich mit Bindemitteln, beispielsweise Styrolacrylaten, Polyestern, Epoxiden und Polyurethanen, sind. Zudem sind die Verbindungen thermostabil und können somit ohne Schwierigkeiten mit den gängigen Verfahren (Extrudieren, Kneten) unter den üblichen Bedingungen (Temperaturen zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ ) in die gängigen Bindemittel eingearbeitet werden. Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen ist wenig aufwendig, und die Produkte fallen in hoher Reinheit an.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen werden in der Regel in einer Konzentration von etwa 0,01 bis etwa 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent, in das jeweilige Bindemittel in bekannter Weise, beispielsweise durch Extrudieren oder Einkneten, homogen in den jeweiligen Toner, Entwickler, Lack oder Pulverlack eingearbeitet. Dabei können die Ladungssteuermittel für Toner bzw. ladungsverbessernde Mittel für Pulver und Lacke zur Oberflächenbeschichtung, insbesondere für triboelektrisch bzw. elektrokinetisch versprühte Pulverlacke, als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Lösungen, Preßkuchen, Masterbatch, als auf geeignete Träger, wie z. B. Kieselgel,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aus wäßriger oder nichtwäßriger Lösung aufgezogene Verbindungen oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel zugegeben werden, d. h. im Verlauf von deren Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation.

Die Höhe der elektrostatischen Aufladung der elektrophotographischen Toner bzw. der Pulverlacke, in welche die erfindungsgemäßen Ladungssteuermittel homogen eingearbeitet wurden, wurde an Standardtestsystemen unter gleichen Bedingungen (wie gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei etwa  $20^{\circ}\text{C}$  und 50% relativer Luftfeuchte gemessen. Die elektrostatische Aufladung des Toners bzw. Pulverlackes erfolgte durch Verwirbelung mit einem Carrier, d. h. einem standardisiertem Rei-

bungspartner (3 Gewichtsteile Toner auf 97 Gewichtsteile Carrier), auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute). Anschließend wurde an einem üblichen q/m-Meßstand die elektrostatische Aufladung gemessen (J.H. Dessauer, H.E. Clark, "Xerography and related Processes", Focal Press, N. Y., 1965, Seite 289; J.F. Hughes, "Electrostatic Powder Coating", Research Studies Press Ltd., Letchworth, Hertfordshire, England, 1984, Chapter 2). Bei der Bestimmung des q/m-Wertes ist die Teilchengröße von großem Einfluß, weshalb bei den durch Sichtung erhaltenen Toner- bzw. Pulverlackproben streng auf einheitliche Teilchengrößenverteilung geachtet wurde. So wird für Toner eine mittlere Teilchengröße von 10 µm angestrebt, während für Pulverlacke eine mittlere Teilchengröße von 50 µm praktikabel ist.

Die Triboversprühung der Pulver(lacke) wurde mit einem Sprühgerät, beispielsweise <sup>®</sup>Tribo Star der Firma Intec (Dortmund), mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange bei maximalem Pulverdurchsatz mit einem Sprühdruk von 3 bar durchgeführt. Der zu besprühende Gegenstand wurde hierzu in einer Spritzkabine aufgehängt und aus ca. 20 cm Abstand direkt von vorne ohne weitere Bewegung des Sprühgerätes besprüht. Die jeweilige Aufladung des versprühten Pulvers wurde anschließend mit einem "Meßgerät zur Messung von triboelektrischer Ladung von Pulvern" der Firma Intec (Dortmund) gemessen. Zur Messung wurde die Meßantenne des Meßgerätes direkt in die aus dem Sprühgerät austretende Pulverwolke gehalten. Die aus der elektrostatischen Ladung von Pulverlack oder Pulver sich ergebende Stromstärke wurde in µA angezeigt. Die Abscheidquote wurde anschließend in % durch eine Differenzwiegung aus versprühtem und abgeschiedenem Pulverlack bestimmt.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne diese darauf zu beschränken. Die Angabe "Min." bedeutet "Minuten" und "Std." bedeutet "Stunden".

#### Herstellungsbeispiel 1

##### Verbindung (4)

67,36 g (0,25 Mol) einer 60gew.-%igen wäßrigen Diallylammoniumchlorid-Lösung wurden in 1000 ml entionisiertem Wasser eingetragen. Zu der Lösung wurden bei 50 bis 60°C 92,24 g (0,25 Mol) NaB (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> innerhalb von 3 Min. unter intensivem Rühren zugegeben. Es trat eine voluminöse, weiße Fällung auf. Die Suspension wurde 10 Min. bei 50°C nachgerührt, auf etwa 20°C abgekühlt, abgesaugt und mehrmals intensiv nachgewaschen. Abschließend wurde die Substanz im Vakuum bei 200 mbar und 90°C getrocknet.

Ausbeute: 111,07 g (99% der Theorie)  
Zersetzung: 240°C  
Elementaranalyse:  
C 86,0%; H 8,0%; N 3,2%; B 2,6% (gefunden)  
C 86,6%; H 7,9%; N 3,1%; B 3,0% (berechnet).

#### Herstellungsbeispiel 2

##### Verbindung (7)

40,0 g (0,15 Mol) einer 60gew.-%igen wäßrigen Diallylammoniumchlorid-Lösung wurden bei etwa 20°C mit einer gesättigten Lösung von 94,5 g (0,045 Mol) Na<sub>3</sub>P[Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sub>4</sub> in 210 ml Wasser versetzt. Die entstehende Suspension wurde 10 Min. nachgerührt, abgesaugt und mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen. Abschließend wurde die Substanz im Vakuum bei 200 mbar und 90°C getrocknet.

Ausbeute: 48,6 g (43,5% der Theorie)  
Zersetzung > 300°C Zersetzung  
Elementaranalyse:  
C 12,1%; H 2,5%; N 2,1%; P 1,5% (gefunden)  
C 11,2%; H 2,7%; N 1,6%; P 1,2% (berechnet).

#### Herstellungsbeispiel 3

##### Verbindung (5)

40,0 g (0,15 Mol) einer 60gew.-%igen wäßrigen Diallylammoniumchlorid-Lösung wurden bei 50°C mit einer etwa 50°C warmen Lösung von 27,4 g (0,15 Mol) NaPF<sub>6</sub> in 150 ml entionisiertem Wasser versetzt und auf 80°C erwärmt. Nach 15 Min. ließ man abkühlen und verdoppelte das Volumen durch Zugabe von 200 ml einer wäßrigen 1 normalen KCl-Lösung. Nach dem Abkühlen auf 0°C wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen. Abschließend wurde die Substanz im Vakuum bei 200 mbar und 90°C getrocknet.

Ausbeute: 14,1 g (50% der Theorie)  
Zersetzung > 260°C  
Elementaranalyse:  
C 35,1%; H 5,6%; N 5,0%; P 11,3% (gefunden)  
C 35,4%; H 5,9%; N 5,1%; P 11,4%; F 42,0% (berechnet).

#### Anwendungsbeispiel 1

1,0 Teile der Verbindung (4) wurden mittels eines Kneters 45 Minuten in 99,0 Teile Tonerbindemittel ("Dialec

S-309" der Firma Diamond Shamrock, Styrol-Methacrylat-Copolymer 60 : 40) homogen eingearbeitet. Anschließend wurde auf einer Laboruniversalmühle gemahlen und dann auf einem Zentrifugalsichter klassifiziert. Die gewünschte Teilchenfraktion (4 bis 25  $\mu\text{m}$ ) wurde mit einem Carrier aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymer 90 : 10 beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200  $\mu\text{m}$  des Typs "90  $\mu\text{m}$  Xerographic Carrier" der Firma Plasma Materials Inc. (Manchester, NH, USA) aktiviert.

Die Messung erfolgte an einem üblichen q/m-Meßstand. Durch Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 25  $\mu\text{m}$  wurde sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen werden konnte. Die Messungen erfolgten bei etwa 20° + und 50% relativer Luftfeuchte. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

Aktivierdauer	Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
10 Min.	— 19
30 Min.	— 18
2 Std.	— 15
24 Std.	— 15

#### Anwendungsbeispiele 2 und 3

Jeweils 1 Teil der Verbindungen (5) und (7), entsprechend Anwendungsbeispielen 2 und 3 wurden, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, in jeweils 99 Teile Tonerbindemittel homogen eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivdauer wurden folgende q/m-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen:

Aktivierdauer	Aufladung q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]	
	Anwendungsbeispiel 2	Anwendungsbeispiel 3
10 Min.	+ 3	— 5
30 Min.	+ 5	— 10
2 Std.	+ 2	— 16
24 Std.	+ 2	— 20

#### Anwendungsbeispiel 4

1 Teil der Verbindung (4) wurde, wie in Anwendungsbeispiel 2 beschrieben, in 99 Teile eines Pulverlackbindemittels auf Basis eines carboxylhaltigen Polyesterharzes, z. B. <sup>®</sup>Crylcoat 430 der Firma UCB/Belgien, homogen eingearbeitet. In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte [ $\mu\text{C/g}$ ] gemessen, wobei an Stelle des in Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen Styrolacrylat-beschichteten Carriers ein mit PTFE (Polytetrafluorethylen) beschichteter Carrier verwendet wurde:

Aktivierdauer	q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
10 Min.	+ 3
30 Min.	+ 4
2 Std.	+ 7
24 Std.	+ 6

Zur Bestimmung der Abscheidequote wurden 30 g des Test-Pulverlackes mit einem definierten Druck durch eine wie zuvor beschriebene Tribopistole versprüht. Durch Differenzwiegung ließ sich die abgeschiedene Pulverlackmenge bestimmen und eine Abscheidequote in % definieren sowie durch die Ladungsübertragung ein Stromfluß ( $\mu\text{A}$ ) abgreifen.

Druck [bar]	Strom [ $\mu\text{A}$ ]	Abscheidequote [%]
3	1,4 — 1,8	52

#### Vergleichsbeispiel 1

Zur Messung des reinen Harz-Bindemittels Dialec S-309 wie in Anwendungsbeispiel 1 verfahren, ohne jedoch Zusatzstoffe einzukneten.

Aktivierdauer	q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
10 Min.	— 4
30 Min.	— 12
2 Std.	— 27
24 Std.	— 48

## Vergleichsbeispiel 2

Zur Bestimmung des Aufladeverhaltens der reinen Pulverlackharz-Komponente Crylcoat 430 wurde wie in Vergleichsbeispiel 1 verfahren, wobei an Stelle des Magnetit-Carriers ein mit PTFE (Polytetrafluorethylen) gecoateter Carrier verwendet wurde.

Aktivierdauer	q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
10 Min.	— 17
30 Min.	— 19
2 Std.	— 19
24 Std.	— 18

Zur Bestimmung der Abscheidequote wurde wie in Anwendungsbeispiel 5 verfahren.

Druck [bar]	Strom [ $\mu\text{A}$ ]	Abscheidequote [%]
3	0,1	5

## Vergleichsbeispiel 3

Zur Bestimmung des triboelektrischen Aufladeverhaltens einer vergleichbaren polymeren ionogenen Ammonium-Verbindung wurde wie in Anwendungsbeispiel 5 verfahren:

Aktivierdauer	q/m [ $\mu\text{C/g}$ ]
10 Min.	— 8
30 Min.	— 8
2 Std.	— 9
24 Std.	— 10

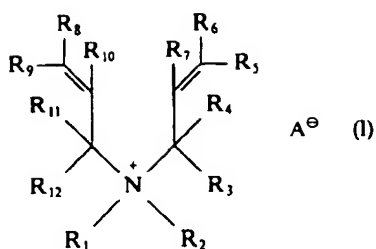
Zur Bestimmung der Kenndaten bei triboelektrischer Pulverlackversprühung einer vergleichbaren polymeren Ammonium-Verbindung wurde wie in Anwendungsbeispiel 5 verfahren.

Druck [bar]	Strom [ $\mu\text{A}$ ]	Abscheidequote [%]
3	0,7—0,9	18

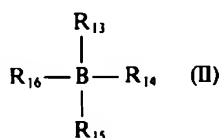
Ein Vergleich sowohl mit der reinen Pulverlackharz-Komponente (Vergleichsbeispiel 2) als auch mit einer vergleichbaren polymeren Ammonium-Verbindung (Vergleichsbeispiel 3; die Herstellung der eingesetzten polymeren Ammonium-Verbindung ist in P 40 29 652.0, Herstellungsbeispiel 2, beschrieben) zeigt signifikant eine deutliche Verbesserung der Abscheidequote durch die Verwendung des erfindungsgemäßen ionogenen Diallylammonium-Monomeren.

## Patentansprüche

1. Ionogene monomere Diallylammonium-Verbindung der allgemeinen Formel(I)

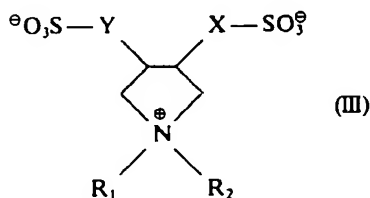


sowie Gemische oder Mischkristalle davon, wobei die Reste  $R_1$  bis  $R_{12}$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, Halogenatom, einen Hydroxyl-Rest, einen primären, sekundären oder tertiären Amino-Rest, einen Carbonsäure- oder Carbonsäureester-Rest, einen Acylrest, einen Sulfonsäure- oder Sulfonsäureester-Rest, einen Cyano- oder Nitro-Rest oder jeweils einen Rest auf Basis eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffes, der durch Heteroatome unterbrochen sein kann, bedeuten, und  $A^\ominus$  jeweils das stöchiometrische Äquivalent eines anorganischen Anions, eines Anions einer Heteropolysäure oder eines Borats der allgemeinen Formel (II)



wobei die Reste  $R_{13}$  bis  $R_{16}$  am Borat-Anion unabhängig voneinander aliphatische, cycloaliphatische Reste, Aryl- oder Heteroaryl- oder Aralkylreste, wobei diese Reste durch Alkyl( $C_1-C_4$ )-, Alkoxy( $C_1-C_4$ )-, Arylreste oder Halogenatome substituiert sein können, oder Fluoratom bedeuten, oder eines organischen Anions oder  $A^\ominus$  eine Kombination dieser Anionen bedeutet; sowie Gemische dieser Verbindungen und Mischkristalle mit gemischten Anionen und/oder Kationen.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem organischen Anion um ein solches auf Basis eines Phenolats, olefinischen, aliphatischen oder aromatischen Carboxylats, Sulfonats, Thiolats oder Sulfats, in denen die Alkyl-, Alkenyl- oder Arylreste auch perfluoriert sein können, oder auf Basis eines Disulfo-pyrrolidinium-betains der allgemeinen Formel (III),



wobei  $R_1'$  und  $R_2'$  die für  $R_1$  und  $R_2$  genannten Bedeutungen haben sowie X und Y jeweils ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter Alkyl( $C_1-C_{18}$ )-Rest oder Alkoxy( $C_1-C_{18}$ )-Rest ist, handelt.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $A^\ominus$  ein anorganisches Anion aus der Gruppe  $F^-$ ,  $J^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $S_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CN^-$ , Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Zinktetracyanat, Zinktetra-thiocyanat, Perchlorat,  $PF_6^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $MoS_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  oder eine Kombination davon ist.

4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $A^\ominus$  eine Kombination aus den genannten Anionen mit  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und/oder  $SO_4^{2-}$  ist.

5. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $A^\ominus$  ein Anion einer Heteropolysäure ist, vorzugsweise  $P(Mo_3O_{10})_4^{3-}$ ,  $P(W_3O_{10})_4^{3-}$  oder ein Silicomolybdat.

6. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $A^\ominus$  ein Borat ist, vorzugsweise Tetrafluoroborat, Tetrachloroborat, Tetraphenylborat, Tetra(fluorphenyl)borat, Tetra(chlorphenyl)borat, Tetratolylborat, Tetranaphthylborat, Tetra(methoxyphenyl)borat, Tetrabiphenylborat, Tetrabenzylborat oder Tetrapyridylborat oder eine Kombination davon.

7. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $A^\ominus$  ein organisches Anion aus der Gruppe Ethylsulfat, Phenolat, Nitrophenolat, Thiolat, Acetat, lactat, Benzoat, das Mono- oder Dianion der Dithiodibenzoesäure, Salicylat, 2-Hydroxy-3-naphthoat, 2-Hydroxy-6-naphthoat, Ethylsulfonat, Phenylsulfonat, Tosylat, Perfluoracetat, Perfluor- $C_1-C_{30}$ -alkylbenzoat, Perfluorethylsulfonat, Perfluor- $C_1-C_{30}$ -alkylenbenzolsulfonat, gesättigtes oder ungesättigtes aliphatisches oder cycloaliphatisches oder aromatisches

Di- und Tricarboxylat oder Di- oder Trisulfonat, vorzugsweise Citrat, Oxalat oder Succinat, ist.

8. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $A^\ominus$  ein Disulfo-pyrrolidinium-betain der Formel (III) ist, wobei  $R_1'$  und  $R_2'$  gleich  $R_1$  und  $R_2$  ist sowie X und Y geradkettige oder verzweigte aliphatische, gesättigte oder ungesättigte Alkyl( $C_1-C_{18}$ )- oder Alkoxy( $C_1-C_{18}$ )-Reste, bevorzugt Alkyl( $C_1-C_5$ )- oder Alkoxy( $C_1-C_5$ )-Reste, Polyoxalkylen-Reste, bevorzugt Polyoxethylen- und Polyoxpropylen-Reste, der allgemeinen Formel  $(\text{Alkyl}(\text{C}_2-\text{C}_5)-\text{O})_n-\text{R}$  bedeuten, worin R ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl( $C_1-C_4$ )-Rest bedeutet und n eine Zahl von 1 bis 10 ist.

9. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $A^\ominus$  ein Anion aus der Gruppe  $F^-$ ,  $J^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $B(\text{Aryl})_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $P(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$  oder eines Disulfo-pyrrolidinium-betains der Formel (III) ist;

$R_1$  und  $R_2$  bzw.  $R_1'$  und  $R_2'$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl( $C_1-C_{18}$ )- oder Alkoxy( $C_1-C_{18}$ )-Reste, Polyoxalkylen-Reste, bevorzugt Polyoxethylen- und/oder Polyoxpropylen-Reste, der allgemeinen Formel  $(\text{Alkyl}(\text{C}_1-\text{C}_5)-\text{O})_n-\text{R}$ , worin R ein Wasserstoffatom, einen Alkyl( $C_1-C_4$ )-Rest oder eine Acyl-Rest, vorzugsweise den Acetyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Rest, und n eine Zahl von 1 bis 10 ist; Aryl- oder Heteroarylreste, vorzugsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste; Aralkyl-Reste, vorzugsweise Toly-Reste; Aralkoxy-Reste, vorzugsweise Methoxyphenyl-Reste; Alkaryl-Reste, vorzugsweise Benzyl-Reste; oder Cycloalkyl-Reste, vorzugsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bedeuten, oder die vorstehend genannten Reste mindestens ein Heteroatom, vorzugsweise Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, oder eine Kombination davon enthalten sowie durch einen oder mehrere Carboxamid-Reste, Sulfonamid-Reste, Urethan-Reste, Keton-Reste, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, Nitro-Reste, Ether-Reste, insbesondere Alkyl( $C_2-C_4$ )-O-Alkyl( $C_1-C_4$ ), Alkyl( $C_1-C_4$ )-Reste, Alkoxy( $C_1-C_4$ )-Reste, Aroxy-Reste, insbesondere Phenoxy-Reste, Halogenalkyl( $C_1-C_{30}$ )-Reste, Halogenalkoxy( $C_1-C_{30}$ )-Reste, Ester-Reste, insbesondere  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_4)$ , ein oder mehrere Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Cyano- oder Mercapto-Gruppen oder eine Kombination davon substituiert sein können,

oder  $R_1$  und  $R_2$  bzw.  $R_1'$  und  $R_2'$  zusammen ein gesättigtes oder ungesättigtes, aromatisches oder nichtaromatisches 5 bis 7gliedriges Ringsystem bilden, vorzugsweise das Pyridin-Ringsystem, das weitere Heteroatome, bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Kombination davon, im Ring enthalten kann, insbesondere das Morpholinium-Ringsystem, und das substituiert und/oder durch Ankondensation von oder Verbrückung zu weiteren Ringsystemen modifiziert sein kann, insbesondere das Chinolinium-Ringsystem;

$R_3$  bis  $R_{12}$  unabhängig voneinander die vorstehend für  $R_1$  und  $R_2$  bzw.  $R_1'$  und  $R_2'$  genannten Bedeutungen haben oder Halogenatome oder Aroxy-Reste, vorzugsweise Phenoxy-Reste, sind.

10. Verbindung nach Anspruch 1 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß

$A^\ominus$  ein Anion aus der Gruppe  $BF_4^-$  oder  $B(\text{Aryl})_4^-$  ist, worin Aryl Phenyl, Naphthyl, Fluorphenyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl, Biphenyl, Pyridyl oder Toly oder eine Kombination davon bedeutet;

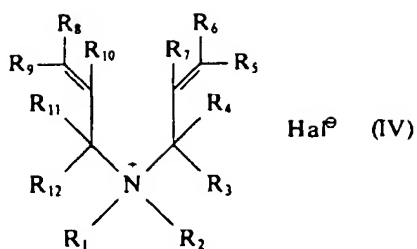
$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkyl( $C_1-C_8$ )- oder Alkoxy( $C_1-C_8$ )-Reste, Aryl- oder Heteroaryl-Reste, insbesondere Phenyl-, Naphthyl- oder Pyridyl-Reste, Aralkyl-Reste, insbesondere Toly-Reste, Aralkoxy-Reste, insbesondere Methoxyphenyl-Reste, Alkaryl-Reste, insbesondere Benzyl-Reste, oder Cycloalkyl-Reste, insbesondere Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bedeuten, wobei die Reste  $R_1$  und  $R_2$  durch ein oder mehrere Halogenatome, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonsäure- oder Carboxamid-Reste, insbesondere  $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_4)$ , Sulfonamid-Reste, insbesondere  $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_4)$ , Keto-Reste, insbesondere  $-\text{C}(\text{O})-\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_4)$ , primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-Reste, insbesondere  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_4)]$ ,  $-\text{N}[\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_4)]_2$ , Nitro-Reste, Ether-Reste, insbesondere Alkyl( $C_2-C_4$ )-O-Alkyl( $C_1-C_4$ ), Alkyl( $C_1-C_4$ )-Reste, Alkoxy( $C_1-C_4$ )-Reste, Aroxy-Reste, insbesondere Phenoxy-Reste, Halogenalkyl( $C_1-C_4$ )-Reste, Halogenalkoxy( $C_1-C_4$ )-Reste oder Ester-Reste, insbesondere  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Alkyl}(\text{C}_1-C_4)$ , substituiert sein können;

$R_3$  bis  $R_{12}$  unabhängig voneinander die vorstehend für  $R_1$  und  $R_2$  genannten Bedeutungen haben oder Halogenatome sind.

11. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1, 6 und 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß  $A^\ominus$  die Bedeutung  $BF_4^-$ ,  $B(\text{Phenyl})_4^-$  oder Disulfo-pyrrolidiniumbetain der Formel (III) hat, wobei  $R_1'$  und  $R_2'$  die nachstehend für  $R_1$  und  $R_2$  angegebene Bedeutung besitzen,  $R_1$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet,  $R_2$  Wasserstoff, Methyl oder Octyl ist und  $R_3$  bis  $R_{12}$  jeweils Wasserstoff bedeuten.

12. Mischkristall oder Gemisch von zwei oder mehreren Verbindungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Diallylammoniumhalogenid der Formel (IV),



wobei Hal Fluor, Chlor, Brom oder Jod bedeutet, gelöst in Wasser oder in einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser vollständig oder teilweise mischbaren organischen Lösungsmittel, mit einer oder mehreren dem Anion  $\text{A}^{\ominus}$  zugrundeliegenden Verbindung(en), vorzugsweise mit dem Natriumsalz, bei einer Temperatur zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $10^{\circ}\text{C}$  und  $70^{\circ}\text{C}$ , und einem pH-Wert zwischen 3 und 10, vorzugsweise 5 und 8, versetzt und anschließend gegebenenfalls die erfindungsgemäße Verbindung der Formel (I) durch Aussalzen mit halogenhaltigen Salzen, beispielsweise Kaliumchlorid, ausfällt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Gemisch aus Wasser und Isopropanol, Isobutanol oder Methylisobutylketon umsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Diallylammoniumchlorid mit Natriumtetraphenylborat, Natriumtetra-o-fluorphenylborat, Natriumtetra-m-fluorphenylborat, Natriumtetra-p-fluorphenylborat, Natriumtetra-o-chlorphenylborat, Natriumtetra-m-chlorphenylborat, Natriumtetra-p-chlorphenylborat, Natriumtetra-o-tolylborat, Natriumtetra-m-tolylborat, Natriumtetra-p-tolylborat, Natriumtetra-1-naphthylborat, Natriumtetra-2-naphthylborat, Natriumtetra-o-methoxyphenylborat, Natriumtetra-m-methoxyphenylborat, Natriumtetra-p-methoxyphenylborat, Natriumtetra-o-biphenylborat, Natriumtetra-m-biphenylborat, Natriumtetra-p-biphenylborat, Natriumtetraabenzylborat, Natriumtetra-o-pyridylborat, Natriumtetra-m-pyridylborat, Natrium-p-pyridylborat oder Natriumtetrafluorborat umgesetzt wird.

16. Verwendung einer Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 als Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, die zum Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, magnetisch oder optisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden, sowie als Ladungssteuermittel in Pulvern und Pulverlacken.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die inogene monomere Diallylammonium-Verbindung einzeln oder in Kombination in einer Konzentration von etwa 0,01 bis etwa 30, vorzugsweise 0,1 bis 5,0, Gewichtsprozent einsetzt.

18. Verwendung einer Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese Verbindungen als ladungsverbesserndes Mittel in Form von Beschichtungen von Carriern oder Bestandteil von Beschichtungen von Carriern, die in Entwicklern zu elektrophotographischen Kopieren oder Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing zur Anwendung kommen, eingesetzt werden.

19. Verwendung einer Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese Verbindungen einzeln oder in Kombination als ladungsverbesserndes Mittel in Pulvern und Lacken zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk, insbesondere in triboelektrischen oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, eingesetzt werden.

20. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $\text{A}^{\ominus}$  in der Verbindung der Formel (I) Chlorid, Bromid oder das stöchiometrische Äquivalent von Sulfat ist.

- Leerseite -